

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

D 01 f

52

Deutsche Kl.: 29 b, 3/70

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1915 772

Aktenzeichen: P 19 15 772.3

Anmeldetag: 27. März 1969

Offenlegungstag: 30. Oktober 1969

Ausstellungspriorität: —

50

Unionspriorität

52

Datum:

1. April 1968

53

Land:

V. St. v. Amerika

51

Aktenzeichen:

717935

54

Bezeichnung:

Für die Herstellung zerfaserbarer Fäden und Bausgarne guter Färbbarkeit geeignete Polymergemische

61

Zusatz zu:

62

Ausscheidung aus:

71

Anmelder:

Allied Chemical Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Ruch, Dr. I., Patentanwalt, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Pedersen, Jack Raymond, Parsippany;
Lamb, George Edwin Robert, Mendham; Prevorsek, Dusan Ciril;
Oswald, Hendrikus Johan; Morristown; N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1915772

DR. ILSE RUCH
PATENTANWALT
MÜNCHEN 5
RECHENBACHSTR. 51
TEL. 805251

1915772

A/13 078
R/W

Allied Chemical Corporation, New York, N.Y., U.S.A.

Für die Herstellung zerfaserbarer Fäden und Bauschgarne
guter Färbbarkeit geeignete Polymergemische

Die Erfindung betrifft Gemische nicht miteinander verträglicher Polymerer und daraus hergestellte zerfaserbare Fäden und Bauschgarne.

Für die Herstellung von Geweben von hohem Bausch und gutem Griff aus Synthetics werden diese gewöhnlich zu endlosen Fäden extrudiert, und die Fäden werden dann zu Stapel zerschnitten und die Stapel wird zu Fasergarn versponnen. Die bekannten Nachteile dieses Verfahrens können dadurch überwunden werden, daß man Fäden aus Gemischen inerter und ineinander nicht-löslicher Polymerer herstellt und diese dann zerfasert. Beispielsweise sind in der britischen Patentschrift 930 074 Gemische von Polyäthylen und Nylon, die durch mechanische Behandlung zu Fasern aufgespalten werden können, beschrieben. Die Fasern lassen sich jedoch schlecht färben, weil Polyolefine schlecht färbbar sind und die ausgezeichnete Färbbarkeit von Nylon nur proportional seinem Mengenanteil in dem Gemisch zum Tragen kommt.

909844/1684

Gegenstand der Erfindung ist ein für die Herstellung eines leicht färbbaren Fadens, Bandes oder dgl., die zu Fasergarn zerfasert werden können, geeignetes Gemisch, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es

- a) 5 bis 80 Gew.-% eines Polyimin/Polyamid-Pfropfcopolymer mit einer Polyiminingrundkette, in der Iminostickstoffatome im Mittel durch nicht mehr als 5 Kettenatome voneinander getrennt sind und Polyamidseitenketten mit 3 bis 18 Kettenatomen zwischen den Amid- und Carbonylgruppen und einem mittleren Molekulargewicht (number average molecular weight) von wenigstens 500 jedoch nicht mehr als der Hälfte des mittleren Molekulargewichtes der Grundkette tragen und
- b) 95 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Polyolefins oder Polyesters oder eines Gemisches davon enthält.

Zwischen den Amid- und Carbonylgruppen der Polyamidseitenketten liegen im allgemeinen 5 bis 11 Methylgruppen.

Ein durch mechanische Zerfaserung eines aus einem solchen Gemisch erhaltenen Fadens erhaltenes Fasergarn kann leicht mit sauren Farbstoffen gefärbt werden, so daß daraus gut gefärbte Gewebe erhalten werden können.

Geeignete Polyimin/Polyamid-Pfropfcopolymere sind in der USA-Patentanmeldung Serial No. 608 516 vom 11. Januar 1967 beschrieben. Sie können hergestellt werden, indem man ein Lactam unter nicht-alkalischen Bedingungen im Gemisch mit etwa 0,1 bis etwa 25 Mol je 100 Mol Lactam an einem Polyimin mit einem Molekulargewicht von wenigstens 20000, vorzugsweise etwa 50000 bis etwa 500000 polymerisiert. Ein Pfropfcopolymer mit einer Polycaprolactamseitenkette an einer Polyäthyleningrundkette ist bevorzugt.

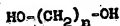
Geeignete Polyolefine sind kristalline Polymere oder Copolymere von α -Olefinen, wie Polyäthylen, Polypropylen, Polybuten-1 und Poly-4-methylpenten-1, wobei isotaktisches

909844/1684

Polypropylen das bevorzugte Polyolefin ist.

Geeignete Polyester können in bekannter Weise aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder ihren Estern oder Acylhalogeniden und Glykolen hergestellt werden. Die Säurekomponente kann beispielsweise Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Suberin-, Azelain-, Sebacin-, Terephthal- oder Isophthalsäure, p-Carboxyphenyllessigsäure, p,p'-Diphenyldicarbonsäure, p,p'-Dicarboxydiphenylsulfon, p-Carboxyphenoxyessigsäure, p-Carboxyphenoxypropionsäure, p-Carboxyphenoxybuttersäure, p-Carboxyphenoxyvaleriansäure, p-Carboxyphenoxyhexansäure, p,p'-Dicarboxydiphenylmethan, p,p'-Dicarboxydephenyläthan, p,p'-Dicarboxydiphenylpropan, p,p'-Dicarboxydiphenylhexan, p,p'-Dicarboxydiphenoxyäthan, p,p'-Dicarboxydiphenoxypentan, 3-Alkyl-4-(p-carboxy-äthoxy)-benzoesäure, eine Säure mit kondensierten Ringen, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder 2,7-Naphthalindicarbonsäure oder eine Säure mit gesättigten Ringen, wie Hexahydroterephthalsäure, sein. Auch Gemische von Säuren, die bis zu 30% an einer zweiten der obigen Dicarbonsäuren enthalten, können verwendet werden.

Die Glykolkomponente kann beispielsweise ein Glykol der allgemeinen Formel:



sein, in der n eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist. Beispiele dafür sind Äthylenglykol, Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, Nonylenglykol; verzweigtkettige aliphatische Glykole, wie 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol; cycloaliphatische Glykole, wie 1,4-Cyclohexadimethanol, 1,3-Cyclohexandiol und 1,4-Cyclohexandiol;

aromatische Glykole, wie p-Xylylenglykol, Resorcin, Pyrocatechin, 2,4-Dihydroxytoluol und alkylsubstituierte aromatische Glykole; und Diphenole, wie Bis-(4-hydroxyphenyl)-dimethylmethan und 4,4-Bis-(hydroxycumyl)-benzol. Auch Gemische dieser Glykole und andere geeignete Glykole können verwendet werden.

Der bevorzugte Polyester ist Polyäthylenterephthalat.

Die Gemische der Erfindung enthalten 5 bis 80 Gew.-% an dem Polyimin/Polyamid-Pfropfcopolymer und 95 bis 20 Gew.-% an wenigstens einem Polyolefin, Polyester oder einem Gemisch davon. Wenn das Pfropfcopolymer mit mehr als einem anderen Polymer vermischt wird, so sind deren Mengenverhältnisse nicht von wesentlicher Bedeutung und können zwischen etwa 1 und etwa 99 Gew.-% an jeder der Komponenten variieren. Wenn das Gemisch weniger als etwa 5 Gew.-% an dem Pfropfcopolymer enthält, wird die Färbbarkeit, beispielsweise der Polyolefine, nicht wesentlich verbessert, während bei Anwesenheit von mehr als 80 Gew.-% Pfropfcopolymer in dem Gemisch das Gemisch homogen wird, so daß daraus erhaltene Fäden nicht mehr gut zerfaserbar sind. Vorzugsweise ist das Pfropfcopolymer in einer Menge von etwa 10 bis 60 Gew.-% in dem Gemisch anwesend, da, wenn dessen Mengenanteil auf über 60% steigt, die Zerfaserbarkeit der daraus hergestellten Fäden abzusinken beginnt.

Bevorzugte Gemische sind solche, die 10 bis 60 Gew.-% an einem Polyäthylenimin/Polycaprolactam-Pfropfcopolymer und 90 bis 40 Gew.-% Polyäthylenterephthalat, Polypropylen oder ein Gemisch davon enthalten.

Die Gemische der Erfindung können hergestellt werden, indem man ein entsprechendes Gemisch der Polymeren erhitzt, so daß es flüssig wird. Hierfür können Temperaturen zwischen dem

Schmelzpunkt des höchstschmelzenden Polymer und dem Zersetzungspunkt der Polymeren angewandt werden. Vorzugsweise werden Temperaturen von etwa 250°C bis etwa 320°C angewandt. Die Polymeren können entweder vor dem Schmelzen miteinander vermischt oder in der Schmelze vermischt werden, beispielsweise, indem man das geschmolzene Gemisch rührt oder extrudiert. Das Vermischen erfolgt vorzugsweise in einer trockenen inerten Atmosphäre, damit der Feuchtigkeitsgehalt des Gemisches niedrig gehalten wird.

Alternativ können die Gemische hergestellt werden, indem man die Polymeren in einem geeigneten Lösungsmittel auflöst und das Gemisch ausfällt, entweder indem man das Lösungsmittel verdampft oder indem man der Lösung ein Nicht-Lösungsmittel für das Polymergemisch zusetzt.

Ein zerfaserbarer Faden oder Streifen kann erhalten werden, indem man entweder eine Folie oder einen Film aus dem Gemisch herstellt und zu Streifen zerschneidet oder, vorzugsweise, indem man das Gemisch zu einem Kinkelfaden extrudiert. Zweckmäßig erfolgt das Vermischen, Schmelzen und Verformen in einem einstufigen Verfahren in einem Extruder. Die Fäden können in üblicher Weise verstreckt werden.

Die verstreckten Fäden oder Streifen können nach bekannten Verfahren zerfasert werden. Vorzugsweise wird eine zweistufige Zerfasertechnik, wie sie in der Patentanmeldung P 18 07 145.9 beschrieben ist, angewandt. Dabei wird die Oberfläche des Fadens durch Verstrecken vergrößert. Der verstreckte Faden wird einem Luftstrahl hoher Geschwindigkeit ausgesetzt, wodurch er in eine Vielzahl feiner Fasern aufgespalten wird.

BAD ORIGINAL

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung. Angaben in Teilen und Prozent beziehen sich auf das Gewicht. Der Schmelzindex wurde gemäß ASTM Test D 1238-65 T unter Verwendung eines 325 g-Gewichtes bei 235°C bestimmt. Die reduzierte Viskosität wurde an einer Lösung von 0,5 Gew.-% in m-Cresol bei 25°C bestimmt.

Beispiel 1

Teil A: Herstellung des Ppropfoepolymer

75,5 Teile einer 20%-igen wässrigen Lösung von Polyäthylensamin vom Molekulargewicht 200000, 1600 Teile ϵ -Caprolactam und 80 Teile ω -Aminocaproinsäure wurden in einen Reaktionskolben mit Rückfluschkühler, Einlaß und Auslaß für Stickstoff und Rührer eingebracht und 2 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Dann wurde die Temperatur auf 260°C erhöht, so daß das Wasser abdestillierte. Die Temperatur wurde 15 Stunden bei 260 bis 270°C gehalten. Das Produkt wurde gekühlt, vermahlen und mit siedendem Wasser extrahiert, um Restmengen an Monomer oder Material von niedrigem Molekulargewicht abzutrennen. Das Polymer wurde im Vakuum getrocknet.

Das Produkt ist ein Ppropfoepolymer, das 15 Polyäthylensamin enthält und eine reduzierte Viskosität von 1,85 und einen Schmelzindex von 7,8 hat. Es enthält 0,179 mÄqu. endständige Aminogruppen und 0,009 mÄqu. endständige Carboxylgruppen je kg Polymer.

Teil B: Herstellung des Gemisches

40 Teile des gemäß Teil A dieses Beispiels hergestellten Ppropfoepolymer, 30 Teile Polyäthylenterephthalat mit einer reduzierten Viskosität von 0,3 und 30 Teile Polypropylen mit einer reduzierten Viskosität von 2,39 und einem Molekulargewicht von 296000 wurden miteinander vermischt und mittels eines Reifenhauser-Extruders Model 8-013 mit einer Schnecke

BAD ORIGINAL

von 1,27 cm Durchmesser und einem Verhältnis Länge:Durchmesser von 24:1 bei einer Temperatur von 280°C zu einem Einzel-faden von 0,038 cm Durchmesser extrudiert. Der Faden wurde über einer bei 160°C gehaltenen Heizvorrichtung im Verhältnis 4:1 verstreckt. Der verstreckte Faden wurde einer mechanischen Bearbeitung unterworfen, indem man ihn zwischen zwei Walzen, die einen Abstand von 0,0051 cm voneinander hatten, hindurchführte. Dann wurde der Faden einem Luftstrahl mit einem Druck von 2,8 kg/cm² ausgesetzt, wobei er in zahlreiche endlose Fasern aufgespalten wurde.

Teil C: Färben des Fadens

Eine Probe des gemäß Teil B dieses Beispiels erhaltenen zerfaserten Fadens wurde in einer Lösung von 2 Gew.-%, bezogen auf den Faden, an Natriumphosphat und 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Faden, an Triton X-100 (oberflächenaktives Mittel der Rohm und Haas Co.) bei 71°C bewegt. Dann wurde er gründlich mit Wasser gespült und eine Stunde in einem Färbebad, das 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Faden, an Kition Fast Blue (C.I. Acid Blue 45), einem sauren Farbstoff der Ciba Co., Inc., 0,6 g/l Natriumacetat und 0,5 g/l Eisessig enthält, gehalten. Das Volumen des Färbebades wurde bei dem 40-fachen des Fadenvolumens gehalten.

Aus einem Gemisch, das anstelle des Ppropoocopolymer 40 Teile Polycaprolactam mit einer reduzierten Viskosität von 1,8 enthält, wurde ein Vergleichsfaden hergestellt und gefärbt, wie in den Teilen B und C dieses Beispiels beschrieben.

Der aus dem Gemisch der Erfindung erhaltene Faden (Teil B dieses Beispiels) wurde in einem viel tieferen Blauton gefärbt als der Vergleichsfaden.

Beispiel 2

40 Teile des wie in Teil A von Beispiel 1 beschrieben hergestellten Ppropfopolymer und 60 Teile Polypropylen gemäß Teil B von Beispiel 1 wurden in einem Extruder bei 260°C miteinander vermischt. Aus dem Gemisch wurde ein Einzelfaden mit einem Durchmesser von 0,051 cm hergestellt. Der Faden wurde verstreckt, mechanisch bearbeitet, zerfasert und gefärbt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Ein Vergleichsfaden wurde in gleicher Weise hergestellt mit der Abweichung, daß in dem Gemisch anstelle des Ppropfopolymer Polycaprolactam verwendet wurde. Der Faden aus dem Gemisch der Erfindung wurde in einem viel tieferen Blauton gefärbt als der Vergleichsfaden.

Beispiel 3

50 Teile des wie in Teil A von Beispiel 1 beschrieben hergestellten Ppropfopolymer und 50 Teile Polyäthylenterephthalat mit einer reduzierten Viskosität von 0,25 wurden miteinander vermischt und bei 280°C zu einem Einzelfaden mit einem Durchmesser von 0,038 cm extrudiert. Der Faden wurde bei 160°C im Verhältnis 4:1 verstreckt, zwischen zwei Walzen mechanisch bearbeitet und zerfasert, wie in Teil B von Beispiel 1 beschrieben. Man erhielt ein vielfaseriges, bauschiges Garn.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1) Für die Herstellung eines leicht färbbaren Fadens, Bandes oder dgl., die zu Fasergarn zerfasert werden können, geeignetes Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß es

- a) 5 bis 80 Gew.-% eines Polyimin/Polyamid-Pfropfcopolymer mit einer Polyiminingrundkette, in der Iminostickstoffatome im Mittel durch nicht mehr als 5 Kettenatome voneinander getrennt sind und Polyamidseitenketten mit 3 bis 18 Kettenatomen zwischen den Amid- und Carbonylgruppen und einem mittleren Molekulargewicht (number average molecular weight) von wenigstens 500, jedoch nicht mehr als der Hälfte des mittleren Molekulargewichtes der Grundkette tragen, und
- b) 95 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Polyolefins oder Polyesters oder eines Gemisches davon enthält.

2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfropfcopolymer eine Polyoacrolactamseitenkette auf einer Polyäthyleniminingrundkette enthält.

3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 60 Gew.-% an dem Pfropfcopolymer und 90 bis 40 Gew.-% an wenigstens einem Polyolefin und bzw. oder Polyester, vorzugsweise Polyäthylenterephthalat oder Polypropylen, oder ein Gemisch davon enthält.

.....

ORIGINAL INSPECTED

909944/1684